

特 許 公 報

④公告 昭和48年(1973)11月20日

発明の数 1

(全9頁)

1

⑭ 口唇用化粧料組成物

⑮特 願 昭44-49720

⑯出 願 昭44(1969)6月25日

優先権主張 ⑰1968年6月25日⑱アメリ 5
カ国⑲739665

⑳発 明 者 モンロー・ランゼット

アメリカ合衆国ニュージャージー
州パインブルック・ウッド・モン
トロード113同 サバット・ジェー・ストライアン
ス
アメリカ合衆国ニュージャージー
州コールドウェル・ウエストビル・
アベニュー40㉑出 願 人 ヤードレイ・オブ・ロンドン・イ
ンコーポレイテッド
アメリカ合衆国ニューヨーク州ニ
ューヨーク市フィフス・アベニュー
620

㉒代 理 人 弁理士 山下白

発明の詳細な説明

本発明は化粧料に関するものであり、特に顔料の使用を必要としない実質的に透明なリップステ 25
イックに関する。

このようなリップステイック組成物は米国特許第3148125号明細書に記載されその発明の要旨とされている。前記組成物にはポリアミド樹脂、色素およびある種の溶媒からなる処方が包含 30
される。特に、前記処方は無水低級脂肪酸アルコール類および高級脂肪酸のグリコールエステル類を含有する。本発明の理解にあたつては前記特許の一部が参照される。前記のような処方は商業的に費用されてきたがその改良が望ましいことがわ 35
かった。

前記低級アルコールは揮発しやすくその結果シ

2

ネレシス(syneresis)に対する保護作用が消失することが知られている。また、低級アルコール類およびゲル安定化剤はそれらが存在するためにステイックの構造を実際上弱くし、従つてステイックは唇にぬる際にこわれやすくなりその好適な適用性をもたらさなかつた。さらに、従来のリップステイック処方において樹脂の「強」溶媒として用いられた高級脂肪酸のグリコールエステル類例えばプロピレングリコールモノラウレートはステイックの多くのシネレティック(syneretic)作用の原因となることがわかつた。前記シネレシスおよびシネレティック作用とは油または油性材料がリップステイックのその他の構成成分から分離して、通常リップステイックの表面に小滴を生ず 10
ることを意味する。上記のごとき樹脂の高い溶解性はシネレシス抵抗性ゲル構造の形成を阻止し、無水アルコールの添加を必要とした。使用される樹脂は実質的に非常に碎けやすく従つて得られたリップステイックは硬いがたわみ性がなく、リップステイックを使用する際によくあることである 20
がその長さ一杯にまわすとき容易に折れてしまう。

本発明は前記米国特許3148125号によるリップステイックに対してシネレシスおよび強さの点で改良されたリップステイックを提供しようとするものであり、通常の方法で使用する場合に丈夫で折れない、透明なリップステイック組成物を提供することを目的とするものである。

本発明の他の目的は優れた脱離性を有し、実質的にシネレシスを起さず、透明であり、高いたわみ強度および深さならびに唇に適用した場合に容易にふきとり得る型の組成物を提供することである。

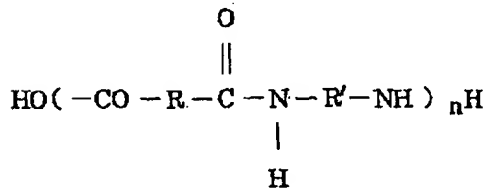
本発明において、基剤としては前記の米国特許明細書に記載の不飽和高級脂肪酸とポリアミドとの縮合生成物であるポリアミド樹脂を使用する。さらに、ヴァーサロン(Versalon)樹脂、スコープ(scope)樹脂およびエムレズ(Emrez)

3

樹脂も使用し得る。

グアーサミド (Versamid) およびグアーサロンはゼネラル・ミル (Generse Mill) 社の、重合C-18脂肪酸例えばリノール酸およびリノレン酸とポリアミンとの反応によつて得られるポリアミド熱可塑性樹脂の商標名である。

一般的な基本構造は次のとおりである。



(R, R'およびnはグアーサミドおよびグアーサロンの等級により異なる。)

グアーサミド系およびグアーサロン系における各樹脂の個別的な定義はない。グアーサミド900, 930, 940および950の分子量範囲は6000~9000である。これらのグアーサミド中Rは炭素原子数34の不確定な原子配置を有する炭化水素基である。グアーサミド900, 930, 940および950の製造に用いられるポリアミンはエチレンジアミンでありR'は-CH₂CH₂-である。

グアーサロン樹脂の分子量範囲を示すデータは得られていない。またポリアミンも明確にされていないがグアーサミド類よりも高い分子量範囲を有するものと考えられる。グアーサロン樹脂は前記グアーサミド類と同様なポリアミド類であるがたわみ性、高い伸張強度および延展値により区別され得る。

スコープ樹脂はジフェノール酸、脂肪族よりもむしろ芳香族ポリカルボン酸から得られる点において前記グアーサミドおよびグアーサロンとのいづれとも異なる。分子量の点においては、スコープ樹脂はグアーサロンよりもグアーサミドに類似している。エムレズ樹脂は一般にグアーサミドに類似しており重合脂肪酸とポリアミンとの縮合生成物である。しかしながら、使用する脂肪酸およびポリアミンにより1000のような低分子量ないし約15000~20000の分子量範囲を有することにより区別される。

従来使用された溶媒はポリアミド樹脂に対して

4

あまりに強い溶媒であつてポリアミドがリツブステイックに対して望まれる理想的な性質をもたらず以上に該溶媒に溶解してしまうことがわかつた。その結果、樹脂が全然溶解しないか自由に溶解し得る程度の中間の樹脂溶解性を有する溶媒を提供することが必要であり、ポリアミドが比較的低濃度では溶解し得るが高濃度ではなお透明であるにもかかわらずゲルを形成する溶媒が存在することがわかつた。前記ゲルを形成する濃度は前述の強溶媒における濃度よりも低濃度である。さらに、ポリアミドは半極性樹脂であり、前記強溶媒は全く疎水性であるから親水性基を導入することにより所望の効果が得られることが見出された。

好適であると認められる溶媒は全てわずかに親水性を有し分子量200以上であり實際上親油性表面活性剤である。これらの溶媒のHLB(親水-親油性平衡)〔Becher著「Emulsions: Theory and Practice」American Chemical Society Monograph Series、第189頁以下参照〕は3~6の範囲内である。

優れた結果を生ずる前記の溶媒は例えばエトキシ化した飽和および不飽和脂肪アルコール類例えばジエトキシオレイルアルコール、トリエトキシオレイルアルコール、ペンタエトキシラノリンアルコール(Polychol 5)、トリエトキシヘキサデシルアルコール、エトキシ化したイソステアリンアルコールおよびジエトキシセチルアルコールである。これらはHLB 3~6を有する。

他の好適な溶媒は多価アルコール脂肪酸エステル類(脂肪族および/または脂環式)例えばプロピレングリコールモノリシノレート(HLB 4.5)、グリセリモノリシノレート(HLB 3.8)、ソルビタンモノオレエート(HLB 4.3)、ソルビタンセスキオレエート(HLB 3.7)、イソステアリン酸エステル類、炭素原子数12~20の脂肪酸のポリエチレングリコールエステル類、トリグリセロールモノラウレート(HLB 5~6)、トリグリセロールモノオレエート(HLB 4~5)、トリグリセロールジオレエート(HLB 5~6)、ヘキサグリセロールモノオレエート(HLB 5~6)、ヘキサグリセロールジオレエート(HLB 4~5)およびデカグリセロールジオレエート(HLB 6)、ならびにポリグリセロールオレエート(HLB 3~6)である。

5

本発明においてはさらに溶媒混合物をも使用し得る。例えば、ソルビタントリオレエート (HLB 1.8) は共溶媒としてのオレイルアルコールと混合することによつて使用し得る。

エトキシ化したアミドが本発明において有用である。その好適な例はジエトキシリノール酸アミドである。脂肪アルコール類のヒドロキシ脂肪酸エーテル類が満足すべきものであることがわかつた。このような材料としてはシセツト (Sicet) 825 があげられる。ペンタエトキシラノリンアルコールエーテルもまた好適である。

アルカノールアミン不飽和脂肪酸アミド類も同様に使用し得る。ジエタノールアミン不飽和脂肪酸アミド類がその好適な例である。これらの溶媒の混合物もまた使用し得る。

以下の表1は樹脂20%対溶媒80%の割合で使用した組成物によつて得られた結果を示すものであり、使用した溶媒は次のとおりである。

6

1. ジエトキシオレイルアルコール
2. トリエトキシオレイルアルコール
3. ペタンエトキシラノリンアルコール
4. トリエトキシヘキサデシルアルコール
5. プロピレングリコールモノリシノレート
6. ソルビタンモノオレエート
7. ソルビタン・トリオレエート
8. ソルビタン・セスキオレエート
9. トリグリセロールモノラウレート
10. トリグリセロールモノオレエート
11. ヘキサグリセロールモノオレエート
12. ヘキサグリセロールジオレエート
13. デカグリセロールジオレエート
14. ジエトキシリノール酸アミド
15. ジエタノールアミンリノール酸アミド
16. オレイル サルコシン
17. ポリグリセロール・オレエート
18. シセツト825

7

8

表 1

	ヴァーサミッド				ヴァーサロン			スコープ			エ レ ム ス					
	900	930	940	1165	1200	30	31	33	1060-20R	3589 R	1177-95R	1118-10R	1144-32R	3792 R	3796 R	
1.	X 不	X 不	X 不	X *	不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X *	X *	
2.	不	X 不	X 不	X Δ	不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	O 不			
3.	X 不	不	不	不 *	X 不	不 *	不	不	不	不	不	不	O 不		O *	
4.	不	X 不	X 不	X Δ	X 不	不	X 不	X Δ	X 不							
5.	X *	X *	X 不	X *	X 不	X *	X 不	X *	X 不	X 不	X 不	X *	X 不	X *	X *	
6.	X 不	X 不	X 不	X Δ	X *	X *	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X *	X *	
7.	O *	O Δ	O Δ	O *	O *	O Δ	O Δ	O Δ	O Δ	O Δ	O Δ	O Δ				
8.	X 不	X 不	X 不	X Δ	X 不	X *	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X *	X *	
9.	X 不	不	不	X *	X 不	X 不	X 不	不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	O *		
10.	X 不	X 不	X 不	X *	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X 不	X	O *	

11.	- /	O *	X Δ*	O /	O Δ	O	O	O	O	O *	O					
12.	O	O	Y Δ	X *	O	O Δ	O Δ	O *	O	O Δ	O Δ					
13.	O	O *	O Δ	X Δ*	O	O Δ	O *	O *	O *	O *	O *					
14.	X -	X /	X -	X -	X /	X -	X -	X -	X /	X -	X -	X *	X *	X /	X *	X *
15.	X /	X /	X /	X *	X /	X /	X /	X /	X /	X /	X *	X *	X *	X /	X *	X *
16.	X Δ	X Δ	X Δ	X Δ	X *	X Δ	X Δ	X Δ	X Δ	X Δ	X Δ	X Δ	X Δ	X Δ	X Δ	X Δ
17.	X /		- *	- /	X *	-		-	-	O	O					O *
18.	- -	O -	O /	O *		- Δ	X -	X -	X -	X -	X /	X *	X *	X *	X *	X *

X=透明
一=濁り
O=半透明
△=軟い
* = 曲げやすい
メ=固い
| = もろい

11

前記のような限定された溶解度を有する溶媒は全て親油性成分としてオレエート、リノレート、リシノレート、ヘキサデシルアルコールまたはラノリンアルコールを含有することを特徴とする。好適な親油性部分はそれぞれ不飽和直鎖状であるか、水酸基変性されているが、 C_{10} またはそれ以上の分枝鎖状であることを特徴とし、あるいはこれらの性質を組合せた性質を有することを特徴とする。前記の変性は樹脂に対し増大した親油性溶解度を与え、一方親水性部分は限定された溶解性を与える。これら溶媒は何らかの方法でいく分親水性の部分に順次結合し好適な溶媒は3~6のHLB値を有する。前記溶媒は処方によりいく分濁ったゲルを形成するヘキサデシルおよびラノリンアルコール誘導体を除いて全て周囲温度において透明な液体である。任意の親油性部分における実質的に高度のエトキシ化は曇ったゲル質を形成する傾向があつた。

本発明で使用する溶媒系はシネレティック作用を示さないことに基づくものであつて、好ましい適用特性を有する比較的強力なゲルすなわちリップスティックの形に成形された場合に、それを折るのに要する圧よりも低い圧で皮膚に充分移動するゲルを形成する。

ゲル成分全体を最初に被覆するためにはグアーサミド930または940のような公知の低分子量樹脂を用いるよりもグアーサミド900を用いる場合の方が好ましいスティックが得られることがわかつた。

本発明の組成物は公知の方法によつて製造し得る。例えば、色素を溶媒の一部に溶解させる。樹脂を残りの成分と共に溶液になるまで融解させ、次の前記の色素溶液を加え、成分の固化温度以上の約10~20℃の温度で型に注入する。後記実施例中、色素に関する記載を省略する場合もある。³⁵色素は標準的なものであり公知の方法で混合して所望の色調を発色せしめる。

本発明の組成物は優れた脱離性を有し、実質的にシネレシスを起さず、明かるく透明である。処方によつてはラノリンアルコールを補助構成成分として使用してもよいが必須成分ではない。

さらに他の組成物は次のとおりである。構成成分の量はいずれも重量部である。

12

	例 1 9	例 2 0	例 2 1
ポリアミド樹脂(平均分子量8000)	10.0	15.0	10.00
ジエトキシオレイルアルコール	0	65.0	0
ジエトキシセチルアルコール	0	20.0	0
トリエトキシオレイルアルコール	65.0	0	75.00
精製ラノリンアルコール	25.0	0	15.00
デイ・アンド・シー・レッド#21	0.5	0.5	0
デイ・アンド・シー・レッド#27	0	0	0.25
	例 2 2	例 2 3	例 2 4
スコープ30	30.0	0	15.0
エレムズ1444-32R	0	30.0	15.0
アーラセル(Arlacel) 85(ソルビタン・トリオレエート)	29.0	5.0	5.0
オレイルアルコール	34.0	58.0	58.0
テトラグリコール	6.0	6.0	6.0
デイ・アンド・シー・オレンジ#5	1.0	1.0	1.0
	例 2 5	例 2 6	
グアーサロン1165	10.0	10.0	
グアーサロン1200		5.0	5.0
スコープ300		8.0	0
エレムズ1177-95R		0	8.0
アーラセル85		28.0	28.0
オレイル・アルコール		42.0	42.0
テトラグリコール(グリコフロール; テトラヒドロフルフリルアルコール+酸化エチレン2モル)		6.0	6.0
デイ・アンド・シー・オレンジ#5		1.0	1.0

高いたわみ強度を有する処方が製造された。グアーサロンの優れた構成性質に基づいてグアーサミド樹脂の代りにグアーサロン樹脂を用いてスティックを製造しても生成物はいく分濁つていた。

13

樹脂としてヴァーサロンを使用することにより破壊点は150g強度から350~400g強度に上昇した。透明度のわずかなロスはプロピレングリコールモノラウレートのような強溶媒を使用することにより補正される。

	例 27	例 28
ヴァーサロン 1175	17.5	0
ヴァーサロン XR 1200	0	15.0
トリエトキシオレイルアルコール	22.5	79.0
プロピレン・グリコール・モノラウレート	30.0	0
ペンタエトキシ・ラノリン・アルコール	30.0	0
ディー・アンド・シー・レツド #21	1.0	1.0
テトラヒドロフルフリル・アルコール	0	6.0

破壊点(2本のステイックの平均) 350g 480g

例27で得られたリップステイックは全く透明でありシネレシスを起さなかつたが、約110Fにおいて数日放置した後わずかにシネレシスを起した。例28のリップステイックはいく分濁りを示したが不透明にはならず、約110Fにおいて長い日数放置してもシネレシスを起さなかつた。

最適透明度を有し、シネレシスを起さない高強度を有する非常に価値のある生成物が、下記の組成物に示される如く、過剰の強溶媒を添加することなく、ヴァーサロン樹脂と適合性を増大するためのカプラーとしての低分子量ポリアミドとの混合物を使用することによつて得られた。以下の記載において各成分の量は重量によるものである。

14

	例 29	例 30
ヴァーサロン XR 1165	12.0	12.0
ヴァーサロン XR 1200	6.0	6.0
ヴァーサミド 940	5.0	5.0
テトラヒドロフルフリルアルコール	6.0	0
ディー・アンド・シー・オレンジ #5	1.5	1.5
精製ラノリンアルコール	10.0	15.0
ジエトキシ・オレイルアルコール	0	56.0
トリエトキシ・オレイルアルコール	56.0	0
ジエトキシ・テトラヒドロフルフリルアルコール	0	6.0
ペンタエトキシ・ラノリンアルコール	5.0	0
破壊点	510g	480g

上記510gおよび480gという破壊点により非常に高強度であることが示される。例29の組成物にはわずかな濁りが現われた。110F以上で10日間放置してもシネレシスは全然起らないかあるいは無視し得る程度であつた。

さらに他の溶媒系は前記例29および例30の場合よりも唇に適用した場合に好ましい感じを与え、高い湿度におけるシネレシス抵抗性が優れていた。これらもまた同様に限定された溶解度を有するいく分親水性溶媒を使用することに基づく。下記の記載において割合は重量によるものである。

	例 31	例 32
ヴァーサロン XR 1165	12.0	10.0
ヴァーサロン XR 1200	6.0	5.0
ヴァーサミド 940	5.0	8.0
ソルビタン・トリオレエート	25.0	29.0
精製ラノリンアルコール	10.0	0
オレイルアルコール(化粧品級)	36.0	42.0
ディー・アンド・シー・レツド #2	0	1.0
ジエトキシテトラヒドロフルフリルアルコール	6.0	6.0
ディー・アンド・シー・オレンジ #5	1.0	0
破壊点	400g	390g

15

種々の樹脂対溶媒割合を使用する代表的処方の比較を以下の例において示す。%は全て重量%であり、各場合において溶媒の量は記載した通りであり残部は樹脂である。

	例33	例34
ソルビタン・セスキオレエート	97.5	60.0
グアーサミド 930	2.5	
グアーサロン 1165		40.0
	例35	例36
トリエトキシオレイルアルコール	95.0	50.0
グアーサロン 1165		50.0
スコープ 31	5.0	
	例37	例38
トリグリセロールモノラウレート	90.0	60.0
グアーサロン 1165	10.0	40.0

例33～38は全て適用し得る生成物を与え、樹脂-溶媒比の大体の限界を示す。

※ 組成物の樹脂以外の部分は前記のビヒクルから選択されるビヒクルであり、所望に応じ、オレイルアルコールまたは希釈剤およびカツプラーとしての他の化粧品用補助剤のような材料ならびに着色剤の溶媒としてのテトラヒドロフルフリルアルコールまたはジエトキシテトラヒドロフルフリルアルコールのような材料を含有し得る。前記のような材料の少量を使用することは本発明の必須要件を構成するものではない。着色に関しては、最高濃度は選択される色素の適合性によつてのみ定められる。

組成物構成上好適であり、唇に塗つた場合に容易にふき取ることができそしてシネレシス抵抗性を付与する上に望ましい大体の最低および最高濃度は下記のとおりである。

適用上ならびに構成上好ましい総樹脂濃度範囲は約10～35重量%である。約25%までのラノリンアルコールまたは同様な補助構成性固形物を固形物の濃度が比較的低いスティックを強化させるために包含し得る。さらに最高濃度で使用される若干のポリアミドは非常に軟かい種類のものであつてもよい。良好な脱離性を保持すべき場合にはスティックの樹脂の約20%以下をグアーサロン型の樹脂とする。

代表的な有用樹脂の樹脂特性

	低分子量型		エムレズ 1144- 32R	高分子量型	
	スコープ30	グアーサミド 940		グアーサロン 1165	グアーサロン 1200
比重	0.99	0.98	—	0.98	0.98
色 (Gardner)	8 (Max*)	12	—	8～12	8～12
軟化点 (℃)	98～100	105～115	113	160～170	200
アミン価 (樹脂1gに等しいKOH 当量)	8.5 Max	3～8	2.5	—	—
粘度 (ポイズ)	—	15～30 (105℃)	80 (190℃)	22 (200℃)	40～60 (240℃)

* イソプロパノール中40%溶液として

以上本発明を詳細に説明したが本発明の実施の態様を要約すれば次のとおりである。

(1) 周囲温度において固体のポリアミド樹脂、有機溶媒に可溶性の色素および溶媒からなり唇に適

用するのに好適な口紅組成物に関し、該組成物中に親油性表面活性剤でありHLB値3～6を有する前記ポリアミド用有機溶媒を存在させることからなる改良。

17

- (2) 溶媒がエトキシル化した直鎖状不飽和脂肪アルコール、エトキシル化した分枝鎖脂肪酸アルコール、多価アルコールの脂肪酸エステル、エトキシル化した不飽和脂肪酸アミド、アルコールアミン不飽和脂肪酸アミド、脂肪アルコールのヒドロキシ脂肪酸エーテルあるいはエトキシル化したラノリンアルコールである前記第(1)項記載の組成物。
- (3) 溶媒を、エトキシル化した高級アルコール、ソルビタン、高級脂肪酸のグリコールおよびグリセロールエステルおよび高級脂肪酸のエトキシル化したアミドからなる群から選ぶ前記第(1)項記載の口紅組成物。
- (4) 脂質の約20%までがヴァーサロン型の樹脂である。前記第(1)項記載の口紅組成物。
- (5) ラノリンアルコールの量が組成物の約25%をこえない、前記第(1)項記載の口紅組成物。
- (6) 有機溶媒に可溶性の色素、周囲温度で固体のポリアミド樹脂および前記樹脂が限定された溶解度を示す、下記の群すなわちジエトキシオレイルアルコール、トリエトキシオレイルアルコール、ペンタエトキシラノリンアルコール類、トリエトキシヘキサデシルアルコール、エトキエトキシ化イソテアリアルアルコール、ジエトキシセチルアルコール、プロピレングリコールモノリシノレート、グリセリルモノリシノレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、イソテアリン酸エステル類、トリグリセロールモノラウレート、トリグリセロールモノオレエート、トリグリセロールジオレエート、ヘキサグリセロールモノオレエート、ヘキサグリセロールジオレエート、デカグリセロールジオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリグリセロールオレエート、ジエトキシリノール酸アミド、ペンタエトキシラノリンエーテル、ジエタノールアミン不飽和脂肪酸アミド

18

- ド酸およびオレイルサルコシンからなる群から選ばれる溶媒からなる口紅組成物。
- (7) 樹脂の量が組成物の2½~50%である前記第(1)項記載の口紅組成物。
- (8) 樹脂の量が10~35%である。前記第(1)項記載の口紅組成物。
- (9) 色素および樹脂に対する相互溶媒を存在させる、前記第(3)項記載の口紅組成物。
- (10) 樹脂の量が組成物の約20~25%である、前記第(1)項記載の口紅組成物。
- (11) 周囲温度において固体のポリアミド樹脂、有機溶媒に可溶性の色素および溶媒からなる好適な口紅組成物に関し、該組成物中に親油性表面活性剤である前記ポリアミド用有機溶媒を存在させることからなり、前記溶媒はエトキシル化直鎖状不飽和脂肪アルコール、エトキシル化分枝鎖状脂肪酸アルコール、多価アルコール脂肪酸エステル、エトキシル化不飽和アミド、アルコールアミン不飽和脂肪酸アミド、脂肪アルコールのヒドロキシ脂肪酸エーテルまたはエトキシル化ラノリンアルコール類である改良。

⑤特許請求の範囲

1 周囲温度で固体のポリアミド樹脂有機溶媒に可溶性の色素およびエトキシ化飽和または不飽和アルコール、多価アルコール脂肪酸エステル、 $C_{12} \sim 20$ の脂肪酸のポリエチレングリコールエステル、エトキシ化アミド、脂肪族アルコールのヒドロキシ脂肪酸エーテルおよびアルコールアミン不飽和脂肪酸アミドからなる群から選択される有機溶媒を存在させることを特徴とする、口紅用スティック状化粧料組成物。

⑥引用文献

35 米国特許 3148125号